

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/092828 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 67/08, 67/58, 69/145
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005656
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 22 日 (22.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-088617 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004) JP
特願2004-196477 2004 年 7 月 2 日 (02.07.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増本 勝久 (MA-SUMOTO, Katsuhisa) [JP/JP]; 〒5670864 大阪府茨木市沢良宜浜 2 - 2 1 - 2 Osaka (JP). 板垣 誠 (ITAGAKI, Makoto) [JP/JP]; 〒5760066 大阪府交野市青山 1 - 1 6 - 3 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知財センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESSES FOR PRODUCING 3-METHYL-2-BUTENYL ACETATE

(54) 発明の名称: 酢酸 3-メチル-2-ブテニルの製造方法

(57) Abstract: A process for producing 3-methyl-2-butenyl acetate, characterized by reacting 3-methyl-2-buten-1-ol with acetic anhydride in the presence of an inorganic base catalyst; and a process for producing purified 3-methyl-2-butenyl acetate, characterized by subjecting crude 3-methyl-2-butenyl acetate to the step (A) of contacting it with an aqueous solution of an alkali metal hydrogen sulfite, or the step (B) of contacting it with an aqueous solution of a base, or both steps (A) and (B).

(57) 要約: 本発明は、3-メチル-2-ブテン-1-オールと無水酢酸とを無機塩基触媒の存在下に反応させることを特徴とする酢酸 3-メチル-2-ブテニルの製造方法、および粗製の酢酸 3-メチル-2-ブテニルを、(A) アルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液と接触させる工程、もしくは (B) 塩基の水溶液と接触させる工程、もしくは両工程 (A) および (B) に供することを特徴とする精製酢酸 3-メチル-2-ブテニルの製造方法に関する。



WO 2005/092828 A1

酢酸 3-メチルー 2-ブテニルの製造方法

技術分野

本発明は、酢酸 3-メチルー 2-ブテニルの製造方法に関する。

5 背景技術

酢酸 3-メチルー 2-ブテニルは、医薬品等の種々の化学品の原料として有用な化合物である。例えば、酢酸 3-メチルー 2-ブテニルは、ジアゾ酢酸エステルとを反応させることにより、合成ピレスロイドの中間体として重要なシクロプロパン化合物の製造に用いることができる（例えば、非特許文献 1 参照。）。

- 10 酢酸 3-メチルー 2-ブテニルの製造方法としては、例えば、過剰のアミン化合物の存在下に 3-メチルー 2-ブテン-1-オールと無水酢酸とを反応させる方法（例えば、非特許文献 2 および 3 参照。）、過塩素酸マグネシウムや塩化インジウム等の酸触媒の存在下に反応させる方法（例えば、非特許文献 4 および 5 参照。）等が知られている。しかし、前者の製造方法は、アミン化合物を過剰量用いることから、排水処理等の問題があり、後者の製造方法は、収率が
- 15 低く不純物が多い点、あるいは触媒の入手性およびその取り扱いの点等で問題があり、いずれも工業的に満足できる製造方法とはいえなかった。

非特許文献 1 : Tetrahedron, 57, 6083-6088 (2001)

非特許文献 2 : J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 710-712 (2002)

非特許文献 3 : J.Org.Chem., 55, 5312-5323 (1990)

- 20 非特許文献 4 : Tetrahedron, 59, 7661-7668 (2003)

非特許文献 5 : Tetrahedron Letters, 44, 6749-6753 (2003)

発明の開示

- 本発明によれば、医薬品等の種々の化学品の原料として有用な酢酸 3-メチルー 2-ブテニ
- 25 ルを安価に効率よく製造することが出来るため、工業的に有利である。

すなわち、本発明の第一の態様は、3-メチルー 2-ブテン-1-オールと無水酢酸とを無機塩基触媒の存在下に反応させることを特徴とする酢酸 3-メチルー 2-ブテニルの製造方法に関するものであり、さらに本発明の第二の態様は、粗製酢酸 3-メチルー 2-ブテニルを

(A) アルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液と接触させる工程、もしくは

(B) 塩基の水溶液と接触させる工程、もしくは両工程 (A) および (B) に供することを特徴とする精製酢酸 3-メチル-2-ブテニルの製造方法に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

5 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の第一の態様において、触媒として用いる無機塩基としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム等のアルカリ金属炭酸塩；炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩；炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム等のアルカリ金属炭酸水素塩；炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩；酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸リチウム等のアルカリ金属酢酸塩；酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等のアルカリ土類金属酢酸塩；水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム、炭酸水素アルミニウム、酢酸アルミニウム等のアルミニウム化合物；などが挙げられ、かかる塩基の中でも、アルカリ金属酢酸塩が好ましく、なかでも反応液の性状が良好なことから酢酸カリウムがより好ましい。

10 かかる塩基の使用量は、3-メチル-2-ブテン-1-オール1モルに対し、通常0.001～0.5モルの範囲である。好ましくは0.01～0.2モル程度の範囲である。

15 無水酢酸の使用量は、3-メチル-2-ブテン-1-オール1モルに対し、通常1モル以上であり、好ましくは1～1.5モル程度の範囲である。

20 かかる反応には、必要により不活性溶媒を用いてもよい。かかる不活性溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル溶媒；アセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒；などが挙げられる。

25 これらの溶媒を用いる場合の使用量は、特に限定されず、3-メチル-2-ブテン-1-オール1重量部に対し、通常100重量部以下である。

本反応の反応温度は、通常0℃以上、反応系の沸点以下であるが、好ましくは、反応温度は20～80℃程度の範囲である。

本反応は、常圧条件下で実施してもよいし、加圧条件下で実施してもよい。また、反応の進

行は、例えばガスクロマトグラフィ、高速液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、NMR、IR等の通常の分析手段により確認することができる。また本反応は、好ましくは窒素ガス雰囲気下等の不活性雰囲気下で行われる。

3-メチルー2-ブテン-1-オールと無水酢酸および塩基触媒の混合順序は特に限定されず、例えば、3-メチルー2-ブテン-1-オールと塩基触媒との混合物中に無水酢酸を加えることによって実施することもできる。

反応後、反応で副生した酢酸は、反応混合物に水を加えて洗浄し、必要により水と不混和性の有機溶媒により抽出し、分液操作を行うことにより、そのほとんどを除去することができる。また、その際に、残存した無水酢酸が加水分解され、酢酸となって除去される。かかる洗浄の操作温度は、通常0～80℃であり、好ましくは10～50℃程度の範囲である。かくして酢酸3-メチルー2-ブテニルが有機層として得られ、そのまま使用してもよいが、必要により、蒸留処理等の通常の精製手段によって、さらに精製してもよい。

また、得られた有機層には、酢酸等のカルボン酸類および／または3-メチルー2-ブテナール等のアルデヒド類などの蒸留処理では除去が困難な副生物が不純物として含まれる場合は、生成物の粗製酢酸3-メチルー2-ブテニルから前記の工程(A)または(B)または工程(A)および(B)の両者により不純物を除去し、精製酢酸3-メチルー2-ブテニルを得ることもできる。

粗製の酢酸3-メチルー2-ブテニルは、そのまま、または水と不混和性の有機溶媒の溶液として、前記工程(A)および／または(B)に供する。水と混和しない有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒；酢酸エチル、炭酸ジエチル等のエステル溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル溶媒；などが挙げられる。

工程(A)において、粗製の酢酸3-メチルー2-ブテニルをアルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液と接触させるのは、通常、両者を攪拌・混合することにより実施され、その混合順序は特に限定されず、二層が完全に混合する程度に十分に攪拌することが好ましい。

アルカリ金属亜硫酸水素塩としては、例えば亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム等が挙げられる。かかるアルカリ金属亜硫酸水素塩の使用量は、含まれるアルデヒド類1モルに

対して、通常1モル以上であればよく、上限は特に制限されない。

アルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液の濃度は、通常0.5～50重量%の範囲であり、好ましくは1～40重量%程度の範囲である。処理温度は、通常0～100℃の範囲であり、好ましくは30～60℃程度の範囲である。

- 5 粗製の酢酸3-メチルー2-ブテニルをアルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液と接触させた後に、有機層と水層を分離することにより、有機層として酢酸3-メチルー2-ブテニルを得ることができる。得られた酢酸3-メチルー2-ブテニルマスに含まれる3-メチルー2-ブテナール等のアルデヒド類は、通常0.1重量%以下程度である。アルデヒド類の除去をさらに十分に行うため、得られた有機層を水で処理し、有機層と水層を分離して有機層を得ることが好ましい。この場合の水の使用量、処理温度および処理時間は、上記したアルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液での処理に準じて実施すればよい。

工程(B)において、粗製の酢酸3-メチルー2-ブテニルを塩基の水溶液と接触させることは、通常、両者を攪拌・混合することにより実施され、その混合順序は特に限定されず、二層が完全に混合する程度に十分に攪拌することが好ましい。

- 15 塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩；などが挙げられ、酢酸3-メチルー2-ブテニルの加水分解抑制の観点で、アルカリ金属炭酸水素塩の使用が好ましく、また同様に、かかる塩基の使用量も、カルボン酸類1モルに対して、通常1～5モル程度の範囲で、目的を達成することができ。

塩基の水溶液の濃度は、通常0.5～50重量%の範囲であり、好ましくは1～40重量%程度の範囲である。処理温度は、通常0～50℃の範囲であり、好ましくは5～30℃程度の範囲である。処理時間は、通常5分～2時間程度の範囲である。

- 25 粗製の酢酸3-メチルー2-ブテニルを塩基の水溶液で処理した後に、有機層と水層を分離することにより、有機層として酢酸3-メチルー2-ブテニルを得ることができる。得られた酢酸3-メチルー2-ブテニルマスに含まれる酢酸等のカルボン酸類は、通常0.1重量%以下程度である。カルボン酸類の除去をさらに十分に行い、さらに残存塩基により酢酸3-メチルー2-ブテニルの加水分解が進行することを抑制するため、得られた有機層を水で処理し、有機層と水層を分離して有機層を得ることが好ましい。この場合の水の使用量、処理温度およ

び処理時間は、上記した塩基の水溶液での処理に準じて実施すればよい。

上記工程（A）（B）は、除去する目的の不純物の種類により、一方の工程のみを施すこともできるし、もちろん両方の工程を施してもよい。つまりアルデヒド類の除去を目的とする場合には工程（A）を施せばよく、カルボン酸類の除去を目的とする場合には工程（B）を施せばよい。両方の工程を施す場合の工程の順番は特に制限されず、工程（A）を施した後に工程（B）を施してもよいし、その逆の順番でもよい。ただし、工程（A）においては、アルカリ金属亜硫酸水素塩由来の亜硫酸ガス等の酸性物質が残存する可能性があり、かかる酸性物質を除去する目的で、工程（A）を施した後に工程（B）を施すことが好ましい。また、工程（A）のみを施す場合には、前記した残存する可能性のある亜硫酸ガス等の酸性物質を除去する目的で、得られた酢酸 3-メチルー 2-ブテニルに不活性ガスを吹き込んでもよい。工程（A）および工程（B）は、好ましくは窒素ガスなどの不活性雰囲気下で実施される。

かくして得られた精製酢酸 3-メチルー 2-ブテニルは、必要に応じて蒸留処理等の通常の精製方法によって、さらに精製してもよい。

15 実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。実施例において、酢酸 3-メチルー 2-ブテニルおよびそれに含まれる不純物の含量は、いずれもガスクロマトグラムにおけるピーク面積の百分率により求めた。以下、GC 面百と略記する。）

20

実施例 1（反応工程）

窒素雰囲気下に、3-メチルー 2-ブテン-1-オール（含量：98 重量%）140.6 g（1.60 モル）と酢酸カリウム（含量：97 重量%）16.2 g（0.16 モル）とを混合し、48～52℃に加温し、無水酢酸（含量：97 重量%）176.8 g（1.68 モル）を 5 時間かけて滴下し、その後、同温度で 6 時間攪拌を続けた。反応混合物をガスクロマトグラフィ内部標準法により分析したところ、酢酸 3-メチルー 2-ブテニルの収率は 100%であった（3-メチルー 2-ブテン-1-オール基準）。反応混合物を 28～32℃に冷却し、水 35.2 g を 1 時間かけて滴下した後、水 105.5 g を加え、同温度で 1 時間攪拌を続けた。反応混合物を静置分液し、酢酸 3-メチルー 2-ブテニルを含む有機層 261.5 g を得た。

<GC面百>酢酸 3-メチル-2-ブテニル : 92.67%

3-メチル-2-ブテナール : 0.06%

酢酸 : 6.49%

5 実施例 2 (精製工程)

実施例 1 で得られた有機層に、5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液 83.7 g を加え、20～30℃で1時間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層に、水 70.3 g を加え、同温度で30分間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層を15～25℃に冷却し、同温度で、30%炭酸カリウム水溶液 44.9 g を滴下した後、5%炭酸水素ナトリウム水溶液 67.3 g を加え、同温度で30分間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層に、水 70.3 g を加え、同温度で30分間攪拌洗浄した後、静置分液した。得られた有機層をガスクロマトグラフィ内部標準法により分析したところ、酢酸 3-メチル-2-ブテニルの収率は94.6%であった (3-メチル-2-ブテン-1-オール基準)。この有機層を、窒素雰囲気下に単蒸留し、酢酸 3-メチル-2-ブテニルの無色のオイル 193.3 g を得た。蒸留精製後の収率は、93.5%であった (3-メチル-2-ブテン-1-オール基準)。沸点は70～71℃/5 kPa、水分は53 ppmであった。

<GC面百>酢酸 3-メチル-2-ブテニル : 99.24%

3-メチル-2-ブテナール : 0.01%

酢酸 : 検出されず。

20

実施例 3 (反応工程)

窒素雰囲気下に、3-メチル-2-ブテン-1-オール (含量 : 99.7 重量%) 552.9 g (6.40 モル) と酢酸カリウム (含量 : 97 重量%) 48.6 g (0.48 モル) とを混合し、48～52℃に加温し、無水酢酸 (含量 : 97 重量%) 707.3 g (6.72 モル) を5.5時間かけて滴下し、その後、同温度で9時間攪拌を続けた。反応混合物をガスクロマトグラフィ内部標準法により分析したところ、酢酸 3-メチル-2-ブテニルの収率は100%であった (3-メチル-2-ブテン-1-オール基準)。反応混合物を28～32℃に冷却し、水 138 g を1時間かけて滴下した後、水 415 g を加え、同温度で1時間攪拌を続けた。反応混合物を静置分液し、酢酸 3-メチル-2-ブテニルを含む有機層 1045.7 g を

得た。

<GC面百>酢酸3-メチルー2-ブテニル：92.64%

3-メチルー2-ブテナール：0.02%

酢酸：6.85%

5

実施例4（精製工程）

実施例3で得られた有機層に、5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液335gを加え、20～30℃で1時間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層に、水277gを加え、同温度で30分間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層を15～25℃に冷却し、同温度で、30%炭酸カリウム水溶液235gを加え、同温度で30分間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層に、水277gを加え、同温度で30分間攪拌洗浄した後、静置分液した。得られた有機層をガスクロマトグラフィ内部標準法により分析したところ、酢酸3-メチルー2-ブテニルの収率は94.2%であった（3-メチルー2-ブテン-1-オール基準）。この得られた有機層を、窒素雰囲気下に単蒸留し、酢酸3-メチルー2-ブテニルの無色のオイル733.3gを得た。精製後の収率は、89.4%であった（3-メチルー2-ブテン-1-オール基準）。沸点は70～71℃/5kPa、水分は24ppmであった。

10 <GC面百>酢酸3-メチルー2-ブテニル：99.73%

3-メチルー2-ブテナール：検出されず

酢酸：検出されず。

20 実施例5

窒素雰囲気下に、酢酸3-メチルー2-ブテニル97.88%、酢酸0.34%、3-メチルー2-ブテナール0.62%を含む粗製の酢酸3-メチルー2-ブテニル207gに、5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液135gを加え、40～50℃で30分間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層に、水135gを加え、同温度で10分間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層を15～25℃に冷却し、5%炭酸水素ナトリウム水溶液135gを加え、同温度で30分間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層に、水135gを加え、同温度で10分間攪拌洗浄した後、静置分液した。

得られた有機層を、窒素雰囲気下に単蒸留し、酢酸3-メチルー2-ブテニル197gを得た。沸点70～71℃/5kPa。

該精製酢酸 3-メチルー 2-ブテニルには、酢酸 3-メチルー 2-ブテニル 99.31%、3-メチルー 2-ブテナール 0.01%が含まれており、酢酸は検出されなかった。

参考例 1

- 5 窒素置換した 50 mL シュレンク管に、トリフルオロメタンスルホン酸銅 (I)・トルエン錯体 5.2 mg、1, 1-ビス [(4S)-tert-ブチルー 2-オキサゾリン] シクロプロパン 6.7 mg および実施例 5 で得た精製後の酢酸 3-メチルー 2-ブテニル 7.5 mL を加えた後、21℃で 30 分攪拌し、不斉銅触媒を調製した。その後、ジアゾ酢酸エチル 2.3 g を実施例 1 で得た精製後の酢酸 3-メチルー 2-ブテニル 3.8 mL に溶解した溶液を同温
- 10 度で 4 時間かけて滴下し、さらに同温度で 30 分間攪拌、反応させたところ、2, 2-ジメチルー 3-(アセトキシメチル) シクロプロパンカルボン酸エチルを含む溶液を得た。収率は 72% (ジアゾ酢酸エチル基準) であった。

参考例 2

- 15 実施例 5 で得た精製後の酢酸 3-メチルー 2-ブテニルの代わりに、実施例 1 で用いた粗製の酢酸 3-メチルー 2-ブテニルを使用すること以外は、参考例 1 と同様に反応を行った。2, 2-ジメチルー 3-(アセトキシメチル) シクロプロパンカルボン酸エチルの収率は 57% (ジアゾ酢酸エチル基準) であった。

20 産業上の利用可能性

本発明によれば、医農薬等の種々の化学品の原料として有用な酢酸 3-メチルー 2-ブテニルを安価に効率よく製造することが出来るため、工業的に有利である。

請 求 の 範 囲

1. 3-メチルー2-ブテン-1-オールと無水酢酸とを無機塩基触媒の存在下に反応させることを特徴とする酢酸3-メチルー2-ブテニルの製造方法。
- 5 2. 無機塩基として、アルカリ金属酢酸塩を用いる請求項1に記載の製造方法。
3. アルカリ金属酢酸塩として、酢酸カリウムを用いる請求項2に記載の製造方法。
4. 無機塩基の量が、3-メチルー2-ブテン-1-オールに対して0.01~0.2モル倍の範囲である請求項1に記載の製造方法。
5. 粗製の酢酸3-メチルー2-ブテニルを、(A) アルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液と
- 10 接触させる工程、もしくは(B) 塩基の水溶液と接触させる工程、もしくは両工程(A) および(B) に供することを特徴とする精製酢酸3-メチルー2-ブテニルの製造方法。
6. 粗製の酢酸3-メチルー2-ブテニルに工程(A) に供し、次いで工程(B) に供することを特徴とする請求項5に記載の製造方法。
7. 塩基の水溶液がアルカリ金属炭酸水素塩の水溶液である請求項6に記載の製造方法。
- 15 8. 粗製の酢酸3-メチルー2-ブテニル中に含まれる不純物がカルボン酸類および／またはアルデヒド類である請求項5に記載の製造方法。
9. 粗製の酢酸3-メチルー2-ブテニルが、請求項1から4のいずれかに記載の製造方法で得られたものである請求項5に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C67/08, 67/58, 69/145

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C67/08, 67/58, 69/145

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	CSJ: The Chemical Society of Japan, 'Dai 4 Pan Jikken Kagaku Koza 22, Yuki Gosei IV -San · Amino San · Peptide-', Maruzen Co., Ltd., 1992, pages 50 to 51	1, 2, 4, 5, 7-9 1-9
Y	KANN, N. et al., 'New Functionalized Horner-Wadsworth-Emmons Reagents: Useful Building Blocks in the Synthesis of Polyunsaturated Aldehydes., A Short Synthesis of (±)-(E,E)-Coriolic Acid', J.Org.Chem., 1990, Vol.55, No.19, pages 5312 to 5323	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 June, 2005 (02.06.05)

Date of mailing of the international search report

21 June, 2005 (21.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005656

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WARD, J.L. et al., 'Synthesis of (2E)-4-hydroxy-3-methylbut-2-enyl diphosphate, a key intermediate in the biosynthesis of isoprenoids', J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 2002, No.6, pages 710 to 712	1-9
Y	HOGAN, I.T. et al., 'An Efficient Synthesis of Streptindole', Synthesis, 1984, No.10, p.872	1-9
Y	JP 59-187612 A (Akzo nv.), 24 October, 1984 (24.10.84), Page 3, lower left column, line 14 to lower right column, line 2 & EP 126838 A1 & US 4734239 A	1-9
Y	JP 5-140035 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 June, 1993 (08.06.93), Claims; Par. Nos. [0016] to [0020] (Family: none)	1-9
X	JP 11-236350 A (Haarmann & Reimer GmbH.),	5-8
Y	31 August, 1999 (31.08.99),	5-9
A	Example 1 & EP 915079 A1 & US 6034268 A	1-4
X	US 6278016 B1 (Loyola University of Chicago),	5,7,8
Y	21 August, 2001 (21.08.01),	5-9
A	Examples (Family: none)	1-4
X	JP 2001-514652 A (Loyola University of	5,7
Y	Chicago),	5-9
A	11 September, 2001 (11.09.01), Examples & WO 98/40345 A1 & US 5872277 A & EP 968170 A1	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005656

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The "special technical feature" of claims 1-4 pertains to "a process for producing 3-methyl-2-butenyl acetate which comprises reacting 3-methyl-2-buten-1-ol with acetic anhydride in the presence of an inorganic base catalyst," whereas the "special technical feature" of claims 5-8 pertains to "to purify crude 3-methyl-2-butenyl acetate." In view of the fact that "3-methyl-2-butenyl acetate," which is the matter common between these subject matters, is a known compound, there is no technical relationship therebetween which involves one or more identical or corresponding special technical features. Claims 1-4 and claims 5-8 are hence not considered to be so linked (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005656

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

as to form a single general inventive concept.

For these reasons, claims 1-9 are considered to involve the following two inventions: i) the invention of claims 1-4 and 9, which is a process for producing 3-methyl-2-butenyl acetate which comprises reacting 3-methyl-2-buten-1-ol with acetic anhydride in the presence of an inorganic base catalyst; and ii) the invention of claims 5-8, which is a method of purifying crude 3-methyl-2-butenyl acetate.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C67/08, 67/58, 69/145

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C67/08, 67/58, 69/145

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	社団法人日本化学会, '第4版実験化学講座22 有機合成 IV 一酸・アミノ酸・ペプチド', 丸善株式会社, 1992, 第50-51頁	1, 2, 4, 5, 7-9 1-9
Y	KANN, N. et al, 'New Functionalized Horner-Wadsworth-Emmons Reagents: Useful Building Blocks in the Synthesis of Polyunsaturated Aldehydes. A Short Synthesis of (±)-(E,E)-Coriolic Acid', J.Org. Chem., 1990, Vol.55, No.19, p.5312-5323	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.06.2005

国際調査報告の発送日

21.06.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉良 優子

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

3036

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WARD, J.L. et al., 'Synthesis of (2E)-4-hydroxy-3-methylbut-2-enyl diphosphate, a key intermediate in the biosynthesis of isoprenoids', J.Chem.Soc., Perkin Trans.1, 2002, No.6, p.710-712	1-9
Y	HOGAN, I.T. et al., 'An Efficient Synthesis of Streptindole', Synthesis, 1984, No.10, p.872	1-9
Y	JP 59-187612 A (アクゾ・エヌ・ヴェー) 1984.10.24, 第3頁左下欄第14行ー右下欄第2行 & EP 126838 A1 & US 4734239 A	1-9
Y	JP 5-140035 A (住友化学工業株式会社) 1993.06.08, 特許請求の範囲, 【0016】ー【0020】 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 11-236350 A	5-8
Y	(ハーマン・ウント・ライマー・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング)	5-9
A	1999.08.31, 実施例1 & EP 915079 A1 & US 6034268 A	1-4
X	US 6278016 B1 (Loyola University of Chicago) 2001.08.21, Examples	5, 7, 8
Y	(ファミリーなし)	5-9
A		1-4
X	JP 2001-514652 A (ロヨラ ユニバーシテイ オブ シカゴ) 2001.09.11, 実施例	5, 7
Y	& WO 98/40345 A1 & US 5872277 A & EP 968170 A1	5-9
A		1-4

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1~4に係る発明の「特別な技術的特徴」は[3-メチル-2-ブテン-1-オールと無水酢酸とを無機塩基触媒の存在下に反応させる酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法]に関するものであるのに対し、請求の範囲5~8に係る発明の「特別な技術的特徴」は[粗製の酢酸3-メチル-2-ブテニルを精製すること]に関するものである。そして、これら発明の共通の事項である[酢酸3-メチル-2-ブテニル]は公知の化合物であることを勘案すると、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

このため、請求の範囲1~9には、i) 3-メチル-2-ブテン-1-オールと無水酢酸とを無機塩基触媒の存在下に反応させる酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法である請求の範囲1~4、9に係る発明、及び、ii) 粗製の酢酸3-メチル-2-ブテニルを精製方法である請求の範囲5~8に係る発明 の2発明が記載されていると認められる。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。